

Use of linear and/or branched fatty alcohols - as additives in water-based borehole flushing systems used in drilling

Patent Number: **DE19647598**

International patents classification : C09K-007/02 C10M-105/08 C10M-105/12 C10M-173/00 E21B-021/14

• **Abstract :**

DE19647598 A Use of linear and/or branched fatty alcohols with at least 12C atoms and their mixtures with carboxylic acid esters as additives with lubricating action in water-based borehole flushing systems used in drilling.

Preferably the fatty alcohols contain 12-30 (preferably 12-24) C atoms. The fatty alcohol-based lubricant is used in an amount of at most 10 wt.%.

Olefinic uni- or multi-valent unsaturated fatty alcohols of 16-24C atoms or guerbet alcohols of 12-20 C atoms are used.

USE - Used in recovery of oil and natural gas.

ADVANTAGE - The fatty alcohols are highly stable.

• **Publication data :**

Patent Family : DE19647598 A1 19980520 DW1998-26 C09K-007/02 6p * AP: 1996DE-1047598 19961118
WO9822551 A1 19980528 DW1998-27 C09K-007/02 Ger AP:
1997WO-EP06230 19971110 DSNW: AU BR CA MX NO TR US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT
SE

AU9854804 A 19980610 DW1998-43 C09K-007/02 FD: Based
on WO9822551 AP: 1998AU-0054804 19971110

NO9902366 A 19990514 DW1999-34 C09K-007/02 AP:

1997WO-EP06230 19971110; 1999NO-0002366 19990514

EP-948576 A1 19991013 DW1999-47 C09K-007/02 Ger FD:

Based on WO9822551 AP: 1997EP-0951158 19971110; 1997WO-

EP06230 19971110 DSR: AT BE DE DK ES FR GB IT NL

AU-717973 B 20000406 DW2000-27 C09K-007/02 FD:

Previous Publ. AU9854804; Based on WO9822551 AP: 1998AU-
0054804 19971110

BR9714716 A 20001003 DW2000-53 C09K-007/02 FD: Based

on WO9822551 AP: 1997BR-0014716 19971110; 1997WO-

EP06230 19971110

MX9904491 A1 19991101 DW2001-06 C09K-007/02 AP:

1999MX-0004491 19990514

EP-948576 B1 20010613 DW2001-34 C09K-007/02 Ger FD:

Based on WO9822551 AP: 1997EP-0951158 19971110; 1997WO-

EP06230 19971110 DSR: AT BE DE DK ES FR GB IT NL

Priority n° : 1996DE-1047598 19961118

Covered countries : 24

Publications count : 9

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : HEROLD C; MULLER H; VON TAPAVICZA S;
MUELLER H

• **Accession codes :**

Accession N° : 1998-287831 [26]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-089252

Sec. Acc. n° non-CPI : N1998-226282

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-E04L H01-F

Derwent Classes : E17 H01 Q49

• **Update codes :**

Basic update code :1998-26

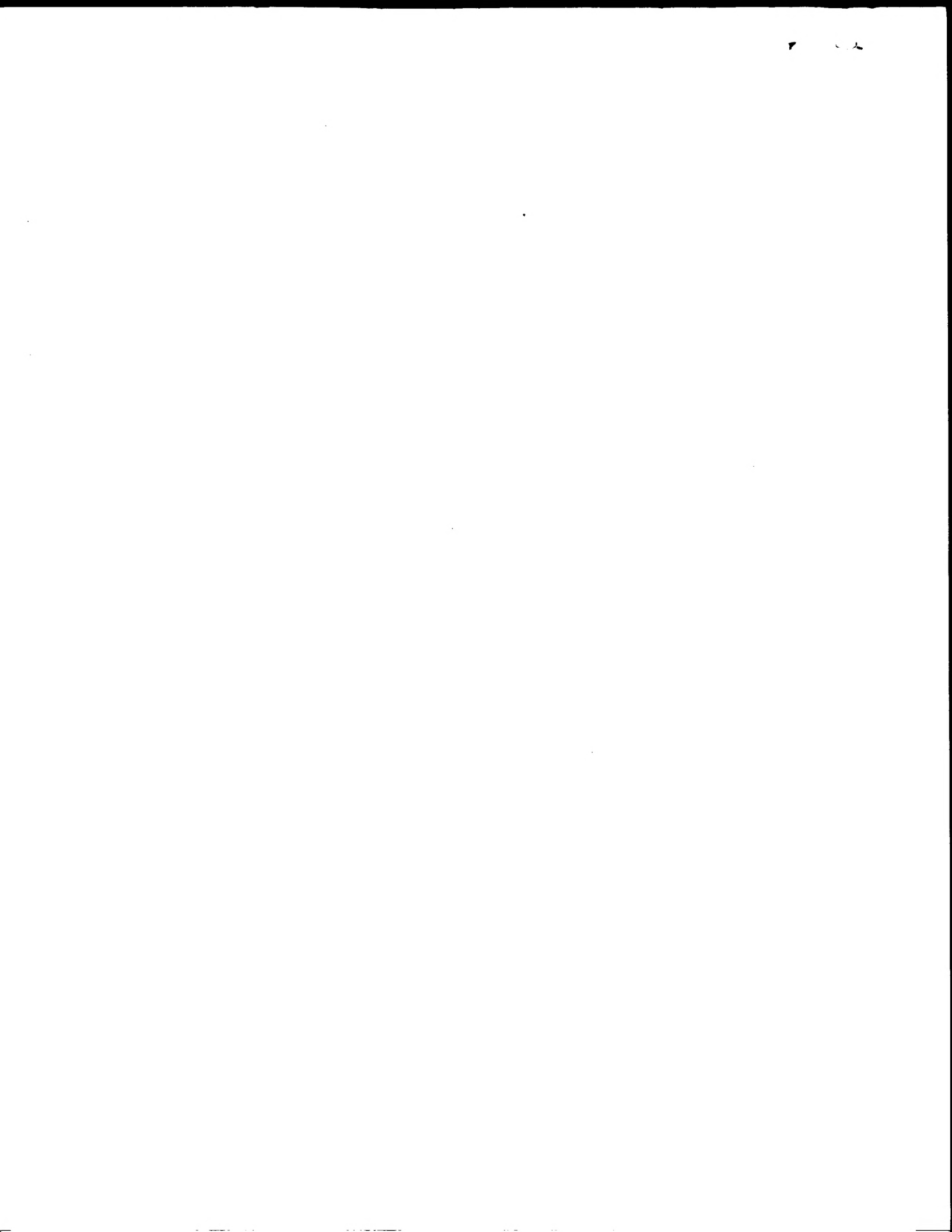
Equiv. update code :1998-27; 1998-43;

1999-34; 1999-47; 2000-27; 2000-53; 2001-
06; 2001-34

Others :

UE4

2001-06





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 47 598 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 47 598.8
㉔ Anmeldetag: 18. 11. 96
㉕ Offenlegungstag: 20. 5. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
C 09 K 7/02
C 10 M 173/00
C 10 M 105/12
C 10 M 105/08
E 21 B 21/14
// (C10M 105/12,
105:32)C10M 137/00,
135/20,133/00,
141/00

DE 196 47 598 A 1

㉙ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉚ Erfinder:
Müller, Heinz, 40789 Monheim, DE; Herold,
Claus-Peter, Dr., 40822 Mettmann, DE; Tapavicza,
Stephan von, Dr., 40699 Erkrath, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉛ Verwendung ausgewählter Fettalkohole und ihrer Abmischungen mit Carbonsäureestern als Schmiermittelkomponente in wasserbasierten Bohrspülsystem zum Erdreichaufschluß

㉜ Beschrieben wird die Verwendung geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und/oder die Verwendung der Abmischungen solcher Fettalkohole mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erdreichaufschluß durch Erbohrung. Die Fettalkohol-basierten Schmiermittel beziehungsweise Schmiermittelsysteme sind insbesondere für den Einsatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Bohrspülsystemen geeignet, die sich in bekannter Weise durch vergleichsweise hohe pH-Werte des wäßrigen Spülungssystems auszeichnen. Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe verbinden hier den Effekt der Schmierwirkung mit Schaumdämpfung beziehungsweise Verhinderung unerwünschter Schaumbildung.

DE 196 47 598 A 1

Die erfindungsgemäße Lehre betrifft das Gebiet der wasserbasierten Spülungssysteme, die im Rahmen des Erdreich-aufschlusses durch Erbohrung ins besondere als sogenannte Spülflüssigkeiten zum Einsatz kommen. Nachfolgend wird die Erfindung anhand solcher rein wäßrigen Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauter Bohrspülschlämme beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen insbesondere auch entsprechende Hilfsflüssigkeiten für Probleme aus dem Bereich des differential sticking, insbesondere spotting fluids, für das work over, die Stimulierung und vergleichbare Einsatzgebiete in solchen Erdbohrungen.

Die einschlägige Technologie des geologischen Aufschlusses von beispielsweise Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen unterscheidet drei Grundtypen der hier in der Praxis zum Einsatz kommenden Hilfsflüssigkeiten, insbesondere entsprechender Bohrspülschlämme: Öl-basierte Systeme, die in der Regel eine geschlossene Ölphase in Abmischung mit einer dispersen Wasserphase im Sinne der sogenannten W/O-Invert-Spülungen aufweisen, wasserbasierte Öl/Wasser-Systeme, in denen die wäßrige Phase mit ihren gelösten und dispergierten Hilfsstoffen die geschlossene Phase bildet und die Ölphase darin fein emulgiert verteilt ist sowie schließlich die Klasse der rein wasserbasierten Bohrspülungen.

Diese zuletzt genannte Klasse der rein wasserbasierten Spülsysteme reicht in der geschichtlichen Entwicklung der hier betroffenen Arbeitsmittel am weitesten in die Vergangenheit zurück. Ihr Einsatz ist jedoch mit so ausgeprägten Defiziten verbunden, daß bis heute nur eine beschränkte Anwendbarkeit möglich ist. Insbesondere die Interaktion der wäßrigen Bohrspülflüssigkeit mit zu erbohrenden wassersensitiven Erdschichten - insbesondere entsprechenden Ton-schichten - führt zu nicht akzeptablen Belastungen des Bohrprozesses.

In jüngster Vergangenheit wird allerdings ein älterer Vorschlag wieder aufgegriffen, der auch in hoch sensitiven shale-Formationen zu hinreichender Stabilität bei Einsatz rein wasserbasierter Spülsysteme führen kann. Hierbei handelt es sich um den Einsatz entsprechender Systeme auf Basis löslicher Alkalisilikate, die auch als Wassergläser beziehungsweise Wasserglas-basierte Systeme bekannt sind. Erwiesen wird beispielsweise auf der Öffentlichkeit zugängliche Vortragsveranstaltung "THE PREVENTION OF OIL DISCHARGE FROM DRILLING OPERATIONS", 18./19. Juni 1996, Aberdeen, veranstaltet von IBC Technical Services, London, sowie insbesondere auf die in diesem Zusammenhang erschienenen Veröffentlichungen M. Eigner "FIELD TRIALS WITH A SILICATE DRILLING FLUID IN SHELLEXPLO", sowie I. Ward und B. Williamson "SILICATE WATER BASED MUDS - A SIGNIFICANT ADVANCE IN WATER BASED DRILLING FLUID TECHNOLOGY".

Das Arbeiten mit rein wasserbasierten Systemen insbesondere der zuletzt genannten Art macht allerdings die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung wünschenswert. Auf das einschlägige Fachwissen kann hier verwiesen werden. Es ist bekannt, daß Carbonsäureestern zum Zweck des Erdreichaufschlusses eine besonders ausgeprägte Schmiermittelwirkung zukommt, von der in vielfacher Weise Gebrauch gemacht wird. Ihr Einsatz in wasserbasierten Systemen und insbesondere in vergleichsweise hochalkalischen Wasserglassystemen kann jedoch zu beträchtlichen Schwierigkeiten führen. Durch Esterspaltung können als Sekundärprodukte Komponenten mit starker Tendenz zur Schaumbildung entstehen, die dann unerwünschte Probleme in das Spülsysteme einführen. Die zuvor erwähnte Veröffentlichung von I. Ward et al. verweist ausdrücklich auf diese hier bestehende Schwierigkeit.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Aufgabe aus, Schmiermittel für wasserbasierte Spülungen und insbesondere für Silikat-haltige Wasserglasspülungen dieser Art mit hohem pH-Wert zur Verfügung zu stellen, die wenigstens anteilsweise Hydrolyse-stabil sind, gleichzeitig aber gewünschtenfalls die Mitverwendung auch gerade von Carbonsäureestern ermöglichen und dann durch eine ausgesprochen schaumdämpfende Wirkung Negativeffekte einer potentiellen Hydrolyse ausschließen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung ausgewählter geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und die Verwendung von Abmischungen dieser Fettalkohole mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erdreichaufschluß durch Erbohrung.

Die Erfindung betrifft dabei insbesondere die Verwendung dieser Fettalkohol-basierten Schmiermittel als Zusatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Spülungen.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten für neue wasserbasierte Spülungssysteme zeigte sich, daß speziellen Alkoholen gute Schmiereigenschaften in solchen wasserbasierten Systemen zukommen. Fettalkohole der erfindungsgemäß betroffenen Art haben zusätzlich den Vorteil, das sie auch in hochalkalischen wäßrigen Systemen stabil sind. Sie wurden dementsprechend insbesondere auch in modernen Silikatpülungen (Wasserglassystemen) überprüft.

Überraschend stellte sich hier heraus, daß bestimmten, im nachfolgenden im einzelnen geschilderten Fettalkoholen der erfindungsgemäßen Art ausgesprochen gute Schmiereigenschaften zuzuordnen sind, auch wenn sie in anderen, Töne enthaltenden wasserbasierten Spülungen keine besonders ausgeprägt auffällende Schmiermittelwirkung zeigen.

Die der Erfindung zugrundeliegenden positiven Wirkungen der ausgewählten Hilfsstoffe auf Fettalkoholbasis können dadurch noch weiter gesteigert werden, daß diese Fettalkohole zusammen mit Carbonsäureestern guter Schmiertfähigkeit eingesetzt werden. Auch hierzu werden nachfolgend weiterführende Angaben gemacht. Auffallend ist, daß trotz der hier zu erwartenden partiellen Esterspaltung und der damit theoretisch bestehenden Gefahr einer Steigerung der Schaumbildungstendenz unerwünschte Effekte in dieser Richtung ausbleiben. Offensichtlich ist die Entschäumerwirkung der erfindungsgemäß zwingend mitverwendeten Fettalkohole in ihrer innigen Abmischung mit den Estern so stark, daß hier von dem angestrebten Vorteil der gesteigerten Schmierwirkung Gebrauch gemacht werden kann, ohne Nachteile in anstei-

gender Schaumbildung im praktischen Betrieb in Kauf nehmen zu müssen. Bestimmt ausgewählte Ester - s. dazu die nachfolgende Offenbarung - geben auch als Hydrolyse-Produkte spezielle Effekte im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung.

Im nachfolgenden werden zunächst die erfindungsgemäß einzusetzenden Fettalkohole in breiter und in bevorzugten Definitionen beschrieben, anschließend werden entsprechende Aussagen zu erfindungsgemäß geeigneten und insbesondere bevorzugten Ester-Mischkomponenten gemacht.

Der Begriff der Fettalkohole beschreibt bekanntlich monofunktionelle Alkohole mit vergleichsweise langen Kohlenwasserstoffketten, die ihrerseits geradkettig und/oder verzweigt sein können. Geeignet sind insbesondere entsprechende Fettalkohole des Bereichs von C_{12-30} , wobei wiederum bevorzugt Fettalkohole des Bereichs der Kohlenstoffketten von C_{12-24} für den erfindungsgemäßen Einsatz in Betracht kommen.

Die Fettalkohole können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Fettalkohole natürlichen Ursprungs werden bekanntlich aus den entsprechenden Fettsäuren durch Reduktion der endständigen Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe erhalten. Dabei liegen die Fettsäuren natürlichen Ursprungs im hier betroffenen Bereich der Kohlenstoffkettenlänge in der Regel als Gemische von aliphatisch gesättigten und/oder olefinisch ungesättigten Säuren vor. Im Bereich der olefinisch ungesättigten Säuren mit wenigstens 14- 16 C-Atomen im Molekül sind - je nach Naturstoffquelle - unterschiedliche Anteile von olefinisch einfach- und/oder mehrfach ungesättigten Verbindungen vorgegeben. Durch geeignete Wahl der Reduktionsbedingungen gelingt die wenigstens weitgehend spezifische Reduktion der Carboxylgruppe unter Erhalt der olefinischen Doppelbindungen im Gerüst der Kohlenstoffkette, so daß entsprechend 1- und/oder mehrfach ungesättigte Fettalkohole, beispielsweise des Bereichs von C_{16-24} und insbesondere des Bereichs von $C_{16/18}$, zur Verfügung stehen. Zum einschlägigen Fachwissen wird beispielsweise verwiesen auf die in Buchform erschienene Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole, Rohstoffe, Verfahren und Verwendung" mit ihren ausführlichen Angaben zu technischen Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen, zu Analytik und Kennzahlen von Fettalkoholen und zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Fettalkohole natürlichen Ursprungs. Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Rahmen eignen sich hier als Fettalkoholkomponente insbesondere geradkettige olefinisch ungesättigte Fettalkohole des Bereichs $C_{16/18}$ beziehungsweise Gemische von Fettalkoholen, die zum wenigstens überwiegenden Anteil durch solche Komponenten gebildet sind. Im Bereich der Raumtemperatur fließfähigen Systemen der hier betroffenen Art kann besondere Bedeutung zukommen, auch wenn die Erfindung nicht darauf eingeschränkt ist. Entsprechende Handelsprodukte werden von der Anmelderin unter den geschützten Bezeichnungen "HD-OCTENOL" vertrieben.

Fettalkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette sind entweder auf rein synthetischem Wege, z. B. unter Einfluß einer Oligomerisation von niederen ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zugänglich oder aber auch durch Dimerisierung von Alkoholen natürlichen Ursprungs unter Bildung der verzweigten Fettalkohole vom Guerbet-Typ. Die Kondensation vergleichsweise niedrigerer primärer Alkohole durch Erhitzen in Gegenwart von Alkali, z. B. Kaliumhydroxid oder Kaliumalkoholat, führt bei Temperaturen von 200 bis 300°C zu in 2-Stellung zur Hydroxylgruppe verzweigten Guerbet-Alkoholen. Auch hierzu kann auf die zuvor erwähnte Veröffentlichung der Anmelderin "Fettalkohole ..." verwiesen werden.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Aufgabenstellung hat sich gezeigt, daß diesen Guerbet-Alkoholen und insbesondere entsprechenden Alkoholen des Bereichs von C_{12-20} ausgeprägte Wirkung im Sinne der erfindungsgemäßen Zielvorstellung zukommen kann. Besonders wichtige Guerbet-Alkohole sind solche des Bereichs C_{16-20} . Verzweigte Fettalkohole dieser Art sind konstitutionsbedingt bei Raumtemperatur fließfähig und besitzen in der Regel Stockpunkte unterhalb 0°C.

Zusammenfassend kann damit zu der Fettalkoholkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre gesagt werden: Besonders bevorzugt sind einerseits olefinisch ungesättigte Alkohole, insbesondere des Bereichs $C_{16/18}$ von der Art der unter dem Handelsnamen "HD-OCTENOL" vertriebenen Art. Insbesondere sind hier Oleylalkohol-basierte Fettalkohole beziehungsweise Fettalkoholgemische bevorzugt. Auf der anderen Seite sind Guerbet-Alkohole des Bereichs C_{16-20} und insbesondere $C_{16/18}$ besonders wichtige Hilfsstoffe im Sinne der Erfindung. Vor allen Dingen gilt das für den heute wieder angestrebten Einsatz in hochalkalischen Wasserglas-basierten Silikatspülungen.

Die Erfindung sieht den Einsatz dieser Fettalkohole als alleinige Zusatzkomponente zu den wasserbasierten Spülungssystemen vor. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie aber wie zuvor angegeben in Abmischung mit Carbonsäureestern eingesetzt. Carbonsäureester unterschiedlichster Art können in an sich bekannter Weise Einfluß auf eine Verbesserung der Schmierfähigkeit in insbesondere wasserbasierten Bohrspülschlämmen nehmen. Auf das allgemeine Fachwissen kann insoweit verwiesen werden. Aus dem jüngeren druckschriftlichen Stand der Technik sei beispielsweise verwiesen auf die EP 0 713 909.

Als Mischkomponente für die erfindungsgemäß definierten Fettalkohole kommen damit grundsätzlich Ester aus 1- und/oder mehrwertigen Carbonsäuren und 1- und/oder mehrwertigen Alkoholen in Betracht. Dabei ist eine bevorzugte Klasse solcher Ester auf entsprechenden Umsetzungsprodukten von geradkettigen, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten und/oder verzweigten Monocarbonsäuren des Fettbereichs aufgebaut. Bevorzugte Säurekomponenten dieser Esterklasse haben in ihrem Säurerest entsprechende Kohlenwasserstoffreste des Bereichs C_{12-24} und insbesondere des Bereichs C_{14-20} .

Wie zuvor schon im Zusammenhang mit den Fettalkoholen ausgeführt, kann es auch hier bei den Estern wünschenswert sein, im Bereich der Raumtemperatur fließfähige Komponenten einzusetzen. In an sich bekannter Weise ist dieser bevorzugte Stoffparameter auch gerade bei den Estern langkettiger Fettsäuren dadurch einstellbar und regulierbar, daß in der Kohlenwasserstoffkette olefinische Doppelbindungen in hinreichendem Ausmaße vorgesehen sind, und/oder daß die Kohlenwasserstoffketten verzweigte Struktur aufweisen. In Betracht kommen damit entsprechende Ester von Fettsäuren natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, die den zuvor angegebenen Parametern entsprechen.

Die esterbildenden Alkoholkomponenten können einfunktionell und/oder multifunktionell sein. Im Bereich der monofunktionellen, esterbildenden Alkohole kommt wiederum entsprechenden Fettalkoholen besondere Bedeutung zu. Hier gelten für die allgemeinen und bevorzugten Angaben die zuvor im Zusammenhang mit der Fettalkoholkomponente gemachten speziellen Definitionen. Besonders geeignet sind also Ester von Fettalkoholen des Bereichs C_{12-24} und insbe-

sondere des Bereichs C₁₄₋₂₀. Auch hier kann einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Fettalkoholen wiederum besondere Bedeutung zukommen. Die zuvor gebrachten Angaben zu den von der Anmelderin unter dem Handelsnamen "HD-OCTENOL" vertriebenen Produkte gelten hier sinngemäß.

Es leuchtet in diesem Zusammenhang sofort ein: Ester, die nicht nur im Fettsäurerest sondern auch im Alkoholrest entsprechende langkettige Kohlenwasserstoffreste aufweisen, zeichnen sich durch eine besonders gute und wirkungsverstärkende Schmierwirkung aus. Darüber hinaus wandeln sich Ester der hier diskutierten Art durch Partialhydrolyse in die eingangs geschilderte essentielle Wirkstoffkomponente der erfindungsgemäß eingesetzten Schmiermittel um. Neben den freiwerdenden Fettsäuren, die in den üblicherweise basischen eingestellten wäßrigen Spülsystemen in ihre Salze umgewandelt werden, entstehen die freien Fettalkohole und damit die essentielle Schmiermittelkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Ein typischer Vertreter dieser Art ist beispielsweise das Oleyloleat, ein weiteres Beispiel ist mit dem Isotridecylstearat gegeben.

Grundsätzlich können allerdings auch Ester von Alkoholen kürzerer C-Kette zum Einsatz kommen, z. B. Fettsäureester des angegebenen Bereichs der Kohlenstoffzahlen mit monofunktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen, vorzugsweise wenigstens 6 bis 8 C-Atomen. Esteröle dieser Art sind heute in großtechnischem Umfang eingesetzte alternative Ölphasen für den Einsatz im Bereich der ölbasierten Spülsysteme. Zur einschlägigen Literatur wird verwiesen auf die entsprechenden europäischen Schutzrechte der Anmelderin gem. EP 0 374 671, EP 0 374 672, EP 0 386 638, EP 0 386 636 aber auch EP 0 535 074, in der insbesondere geeignete Polycarbonsäureester für den Einsatz im Rahmen von öl- und/oder wasserbasierten Bohrspülungen beschrieben werden. Weiterführende Angaben zu oleophilen Alkoholen in Bohrspülsystemen finden sich in den EP 0 391 252 und EP 0 472 558.

Geeignete Esterkomponenten sind aber auch entsprechende Verbindungen von insbesondere niederen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise von der Art des Glykols, des Glycerins, des Trimethylolpropan und niederen Alkohole mit insbesondere bis zu 6 C-Atomen und einer entsprechenden Anzahl von Hydroxylgruppen. Als Beispiele seien hier genannt Ester beziehungsweise Partialester von Glykosen beziehungsweise niederen Alkylglykosiden mit insbesondere Fettsäuren der zuvor definierten Strukturen. Bevorzugte mehrwertige Alkohole enthalten dementsprechend bis zu 6 C-Atomen und bis zu 6 Hydroxylgruppen im Molekül. Besondere Bedeutung kann im Rahmen der mehrwertigen Alkohole Triglyceriden und dabei wiederum entsprechenden Triglyceriden natürlichen Ursprungs zukommen. Sie haben sich als wirkungsvolle Mischkomponenten zur Abmischung mit den eingangs definierten Fettalkoholen geradkettiger und/oder verzweigter Struktur erwiesen.

Fettalkohol-basierte Schmiermittel beziehungsweise entsprechende Schmiermittelsysteme im Sinne der zuvor gegebenen Definition liegen in den wasserbasierten Bohrspülungen im allgemeinen in Mengen von höchstens 10 Gew.-% vor, bevorzugt sind Einsatzmengen die deutlich darunter liegen. Bevorzugte Grenzwerte liegen bei beziehungsweise unterhalb etwa 5 Gew.-%, wobei wiederum einer Zusatzmenge von 0,5 bis 3 Gew.-% und dabei insbesondere 1 bis 3 Gew.-% besondere Bedeutung zukommen kann.

Für die gegebenenfalls zum Einsatz kommenden Abmischungen der geradkettigen und/oder verzweigten Fettalkohole mit Estern gilt, daß der Estergehalt dieser Abmischungen nicht mehr als etwa 80 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als 60 bis 70 Gew.-% beträgt - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Fettalkohol und Ester. Besonders geeignete Abmischungen von Fettalkohol(en) und Ester(n) liegen im Bereich von etwa 25 bis 55 Gew.-% Ester - Gew.-% auch hier wieder bezogen auf die Abmischung von Fettalkohol und Ester. Abmischungen im Bereich etwa gleicher Gewichtsanteile können besonders zweckmäßig sein.

Wasserbasierte Bohrspülflüssigkeiten und die darin einzusetzenden Zusatzstoffe wie Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen sind Gegenstand umfangreicher allgemeiner Literatur und einschlägiger Patentliteratur. Ausführliche Sachinformationen finden sich hier beispielsweise in dem Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston und die umfangreiche darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Borgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA). Das durch die erfindungsgemäße Lehre besonders angesprochene Gebiet der wasserbasierten Silikatspülungen ist ebenfalls allgemeines Fachwissen, vgl. insbesondere die eingangs zitierten, hierauf bezogenen Veröffentlichungen. Grundsätzlich gilt: Als Alkalisilikate kommen insbesondere wasserlösliches Natriumsilikat und/oder wasserlösliches Kaliumsilikat mit Modulwerten (Molverhältnis von SiO₂ zu Na₂O beziehungsweise K₂O) von 1,0 bis 3,3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 in Betracht. Bevorzugte Konzentrationen der Alkalisilikate in den wasserbasierten Flüssigkeiten liegen bei maximal etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise in einem etwas niedrigerem Bereich z. B. von etwa 3 bis 8 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-%. Zusammen mit den Alkalisilikaten sind üblicherweise hohe Konzentrationen löslicher nichtreaktiver Salze in den wasserbasierten Flüssigphasen vorgesehen. Insbesondere kommen hier Alkalichloride und dabei Natriumchlorid und/oder Kaliumchlorid in Betracht. Entsprechend Salz-gesättigte wäßrige Silikat-spülungen sind in der Praxis bevorzugte Arbeitsmittel. Die pH-Werte dieser Flüssigphasen sind vergleichsweise im stark alkalischen Bereich und liegen oberhalb pH 10 und insbesondere bei wenigstens pH 11. Es ist diese hier geschilderte Klasse von hochalkalischen Silikatspülungen, in denen sich die erfindungsgemäßen Schmiermittel als Zusatz in geringen Mengen von beispielsweise 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf Gesamtpülung - als besonders wirkungsvoll erwiesen haben. Für den heute wieder interessant gewordenen technischen Einsatz dieser rein wasserbasierten Systeme kann durch die Mitverwendung geringster Mengen an organischen Komponenten, die im Sinne der Erfindung ausgewählt sind, eine substantielle Leistungssteigerung eingestellt werden, wie sie für die Mitverwendung von Komponenten mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Systemen prinzipiell bekannt ist.

Es kann im Rahmen der Erfindung zweckmäßig sein, die Schmierwirkung des Zusatzes auch unter Arbeitsbedingungen extremer Druckbelastung sicherzustellen und/oder zu verbessern. Der Stand der Technik kennt für diesen Bereich der Anwendungsbedingungen eine Mehrzahl von Zusatzstoffen - die sogenannten E-P-Additive (Extreme-Pressure-Additives) - die auch im hier betroffenen Arbeitsbereich wirksam die verbesserte Schmierung sicherstellen.

Zum druckschriftlichen Stand der Technik wird verwiesen auf "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Edition, Volume A 15, Kapitel "Lubricants and Related Products" mit den zugehörigen Unterkapitel 7.5 "Extreme-Pressure-

sure Additives" (a.a.O., Seiten 450/1). Als eine zusätzliche Offenbarung in diesem Zusammenhang wird verwiesen auf die zitierte Literaturstelle Unterkapitel 4.4 "Phosphoric Acid Esters" a.a.O., Seite 440/1.

Beschrieben sind hier für dieses Einsatzgebiet der E-P-Lubricants zahlreiche Vertreter aus einer Mehrzahl von Stoffklassen wenigstens überwiegend organischer Struktur. Insbesondere sind benannt: P-enthaltende organische Verbindungen, z. B. aromatische und/oder aliphatische Ester einschließlich entsprechender Partialester - von Säuren des Phosphors und/oder deren Partialsalze, z. B. entsprechende Phosphate und/oder Phosphonate; geschwefelte organische Verbindungen, in denen insbesondere polysulfidische Brückenelemente unter Einsatzbedingungen zugänglichen Schwefel für eine Belegung/Abreaktion mit Metalloberflächen anbieten, z. B. geschwefelte Kohlenwasserstoffverbindungen, geschwefelte Esteröle, entsprechende Fettalkohole, Fettsäuren und dergleichen; organische Stickstoff-Verbindungen wie Nitroaromaten, Aminophenolderivate, Ester von Carbaminsäuren, Salze organischer Basen mit organischen Säuren und schließlich organische Halogenverbindungen.

Besonders wirkungsvoll sind dabei Mehrkomponenten-Additive, in denen zwei oder mehr der hier angezogenen Stoffklassen gemischt oder in der Molekülstruktur verbunden werden. In Betracht kommen hier insbesondere entsprechende Kombinationen von Schwefel, Phosphor und/oder Stickstoff enthaltenden Zusatzstoffen.

Bei der Mitverwendung solcher Hilfsstoffe insbesondere aus der Klasse der E-P-Additive werden diese den erfindungsgemäß zuvor definierten Zusatzstoffen bzw. Stoffmischungen mit Schmiermittelcharakter üblicherweise in untergeordneten Mengen zugesetzt.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele vergleichen die meßtechnisch ermittelten Werte für eine Reihe von Schmiermittelzusammensetzungen im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre mit entsprechenden meßtechnischen Werten eines Blindversuches, bei dem kein Schmiermittelzusatz erfolgt ist.

Als wasserbasiertes Spülungssystem wird dabei eine - in allen Fällen identische - Zusammensetzung im Sinne einer Wasserglas-basierten Natriumsilikatspülung der nachfolgenden Zusammensetzung eingesetzt:

Gesättigte wäßrige Natriumchloridlösung	253 g
40 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Wasserglas (Natriumsilikat des Moduls ca. 2)	59.4 g
Xanthan-Polymer	0.4 g
Trockenstärke in Form eines feinteiligen Pulvers	8.5 g
Wasserlösliche Aminkomponente	1.7 g
Barite	176 g
Natriumsulfid	0.4 g

Die zahlenmäßige Ermittlung des jeweiligen Schmiereffektes erfolgt dabei in der im Handel erhältlichen Standardvorrichtung "Reibverschleiß-Waage nach Reichert", die zusammen mit den erforderlichen Anweisungen für Betrieb und Auswertung der Meßergebnisse erhältlich ist durch die Firma "SUR-Berlin", Sommer & Runge KG, D-1000 Berlin 48, Symeonstraße.

Die nachfolgenden Vergleichsversuche bestimmen dabei einerseits die jeweils gemessene Abriebfläche pro Versuchsansatz in mm², zusätzlich wird die sich im jeweiligen Versuch einstellende Endtemperatur der getesteten Flüssigkeitsprobe bestimmt.

Die jeweils identischen Betriebsbedingungen in allen Versuchen in der Reibverschleiß-Waage sind: 200 Lauf-Meter bei einer Belastung von 1500 p.

Die in den nachfolgenden Beispielen gem. der Erfindung identifizierten Schmiermittelzusätze werden der wasserbasierten Testflüssigkeit auf Wasserglasbasis jeweils in einer Menge von 3 Gew.-% zugesetzt. Das Abmischungsverhältnis von Fettalkohol/Ester liegt in allen hier betroffenen Fällen bei 1/1 (Gewichtsteile). Im einzelnen gilt:

Vergleichsbeispiel

kein Zusatz von Schmiermittel n.

Beispiel 1

Zusatz eines Schmiermittelgemisches von Guerbet-Alkohol C₂₀/Oleyloleat.

Beispiel 2

Schmiermittelzusatz auf Basis eines Gemisches Oleylalkohol (in Abmischung mit untergeordneten Anteilen an Destillationsrückstand)/Oleyloleat.

Beispiel 3

Schmiermittelzusatz auf Basis Oleylalkohol gem. Beispiel 2/Isotridecylstearat.

Beispiel 4

Schmiermittelzusatz auf Basis Guerbet-Alkohol C₁₆/Isotridecylstearat.

Beispiel 5

Oleylalkohol-basiertes Schmiermittel gem. Beispiel 2, jedoch ohne Zusatz von Oleyloleat.

In der nachfolgenden Tabelle sind die in den jeweiligen Austestungen ermittelten Abriebswerte in mm^2 (Mittel aus jeweils 3fach Bestimmungen), sowie die im jeweiligen Versuch ermittelten Endtemperaturen der Testflüssigphasen zusammengefaßt.

Beispiele	Abrieb in mm^2 3-fachbestimmung	Temperatureffekt in $^{\circ}\text{C}$
Vergleichsbeispiel	6,0 - 6,5	54 - 55
1	4,0 - 4,5	44 - 46
2	4,5 - 5,0	45 - 46
3	5,3 - 5,6	47 - 48
4	4,4 - 4,8	47 - 49
5	4,8 - 5,3	43 - 44

Die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Zusätze ist sowohl in der Verringerung der jeweils bestimmten Abriebsflächen als auch in der Absenkung der jeweils bestimmten Endtemperatur der getesteten Flüssigphase zu erkennen.

Patentansprüche

1. Verwendung geradkettiger und/oder verzweigter Fettalkohole mit wenigstens 12 C-Atomen im Molekül und ihrer Abmischungen mit Carbonsäureestern als Zusatz mit Schmiermittelwirkung in wasserbasierten Bohrspülsystemen für deren Einsatz beim Erdreichaufschluß durch Erbohrung.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Fettalkohole des Bereichs von C_{12-30} , vorzugsweise des Bereichs von C_{12-24} , eingesetzt werden.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkohol-basierten Schmiermittel in Mengen bis zu 10 Gew.-% bezogen auf wasserbasiertes Bohrspülsystem - vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen im Bereich von 1 bis 3 Gew.-%, zum Einsatz kommen.
4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigte Fettalkohole des Bereichs C_{16-24} und/oder Guerbet-Alkohole des Bereiches C_{12-20} verwendet werden.
5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Raumtemperatur fließfähige Fettalkohole oder entsprechend fließfähige Abmischungen von Fettalkoholen mit Carbonsäureestern eingesetzt werden.
6. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Fettalkoholen Ester 1- und/oder mehrwertiger Carbonsäuren mit 1- und/oder mehrwertigen Alkoholen verwendet werden, wobei entsprechende Ester von geradkettigen, gegebenenfalls olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren des Fettbereichs - insbesondere C_{12-24} vorzugsweise C_{14-20} bevorzugt sind.
7. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Abmischungen der geradkettigen und/oder verzweigten Fettalkohole mit Estern eingesetzt werden, deren Estergehalt nicht mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 60 Gew.-%, beträgt, Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Fettalkohol und Ester - wobei Estergehalte im Gemisch im Bereich von 25 bis 55 Gew.-% bevorzugt sein können.
8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den Fettalkoholen Ester von Monocarbonsäuren des Fettbereichs mit monofunktionellen Alkoholen ebenfalls des Fettbereichs - bevorzugt jeweils C_{12-20} - und/oder Ester dieser Fettsäuren mit niederen mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 6 C-Atomen und bis zu 6 Hydroxylgruppen, bevorzugt entsprechende Triglyceride, eingesetzt werden.
9. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Stollgemische eingesetzt werden, die zusätzlich Additive für den Anwendungsbereich extremen Drucks - EP-Additive - enthalten.
10. Verwendung der Fettalkohol-basierten Schmiermittel nach Ansprüchen 1 bis 9 als Zusatz in wasserbasierten Alkalisilikat-Bohrspülsystemen.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettalkoholkomponenten Gemische geradkettiger olefinisch ungesättigter Fettalkohole des Bereichs $\text{C}_{16/18}$ und/oder Guerbet-Alkohole des Bereichs C_{16-20} eingesetzt werden.
12. Verwendung nach Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei Raumtemperatur fließfähige Fettalkohole beziehungsweise Fettalkohol/Ester-Abmischungen eingesetzt werden.